

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-026371

(43)Date of publication of application : 27.01.1995

(51)Int.Cl.

C23C 14/34  
C01B 33/12

(21)Application number : 05-194206

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 09.07.1993

(72)Inventor : TAGA NAOAKI

## (54) SPUTTERING TARGET AND LOW REFRACTIVITY FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a target for sputtering with which an oxide transparent thin film having low refractive index can be fast and stably formed in a large area through DC sputtering by constituting the target of Si as the main component and incorporating P and In, Zn, Sn, Ga, etc.

CONSTITUTION: This target consists of 70-99.99wt.% Si and 0.01-30wt.% total of phosphide of at least one metal selected from In, Zn, Sn, Ga and/or at least one of In, Zn, Sn, Ga and P. By using this target for DC sputtering in an atmosphere containing oxygen, a film having low refractive index essentially comprising SiO<sub>2</sub> is formed. During sputtering, the target shows little reduction in conductivity due to oxidation of the surface so that a uniform film of low refractive index can be formed in a large area by DC sputtering.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-26371

(43) 公開日 平成7年(1995)1月27日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/34	A	0827-4K		
C 0 1 B 33/12	C	7202-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-194206

(22) 出願日 平成5年(1993)7月9日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 多賀 直昭

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

(54) 【発明の名称】 スパッタリング用ターゲットおよび低屈折膜

(57) 【要約】

【構成】 Si を主成分とし、P を含むターゲットであって、In、Zn、Sn、およびGaから選ばれる少なくとも一種の金属のリン化合物および／またはIn、Zn、Sn、GaおよびPから選ばれる少なくとも一種を含むスパッタリング用ターゲットおよび該ターゲットを用いて成膜した低屈折率膜。

【効果】 酸素雰囲気中でのスパッタでも高導電率を有し、大面積にわたり高速で安定的に低屈折率の透明薄膜を提供できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Siを主成分とし、Pを含むターゲットであって、In、Zn、Sn、およびGaからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属のリン化合物および／またはIn、Zn、Sn、GaおよびPからなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするスパッタリング用ターゲット。

【請求項2】 前記ターゲットにおいて、Siが70～99.99重量%に対して、In、Zn、Sn、およびGaからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属のリン化合物および／またはIn、Zn、Sn、GaおよびPからなる群から選ばれる少なくとも一種を合計0.01～30重量%の割合で含むことを特徴とする請求項1のスパッタリング用ターゲット。

【請求項3】 請求項1または2のスパッタリング用ターゲットを用いて、酸素を含む雰囲気中で直流スパッタリング法によって二酸化ケイ素を主成分とする低屈折率膜を形成することを特徴とする低屈折率膜の形成方法。

【請求項4】 二酸化ケイ素を主成分とする低屈折率膜であって、膜中の金属元素の比において、Siが70～99.99重量%に対して、In、Zn、Sn、およびGaからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属のリン化合物および／またはIn、Zn、Sn、GaおよびPからなる群から選ばれる少なくとも一種を合計0.01～30重量%の割合で含むことを特徴とする低屈折率膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、低屈折率を有する酸化物透明薄膜をスパッタリング法で形成する場合に用いるターゲット材およびこのターゲット材を用いて形成した低屈折率膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、低屈折率を有する透明薄膜として、二酸化ケイ素、フッ化マグネシウム等が知られている。これらは、真空蒸着法や塗布法等で成膜できる。しかし、これらの成膜法は、大面積の基板上への成膜は困難であり、建築用ガラスや自動車用ガラス等の大面積の成膜が必要なところには対応できなかった。

【0003】 ところで、大面積の成膜には、直流スパッタリング法が最適であるが、低屈折率を有する透明薄膜を提供する適当なターゲット材がなく、大面積の可能な直流スパッタリング法を用いて、所望の薄膜を得ることはできなかった。

【0004】 例えば、二酸化ケイ素薄膜を直流スパッタリング法で成膜するには、PやBをドーブした導電性を有するSiターゲットを酸素を含む雰囲気中で反応スパッタして、二酸化ケイ素薄膜を形成する方法が考えられるが、Siターゲットは、スパッタ中に表面が酸化されて導電性が低下し、スパッタを安定的に持続させることができなかった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来のSiターゲットが有していた前述の欠点を解決するものであり、大面積成膜の可能な直流スパッタリング法で、二酸化ケイ素を主成分とする低屈折率酸化物透明薄膜を形成する場合に用いるターゲット材を供給することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、Siターゲットのスパッタ中の表面酸化による低導電化の問題を解決するためのスパッタリング用ターゲットを提供する。即ち、Siを主成分とし、Pを含むターゲットであって、In、Zn、Sn、およびGaからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属のリン化合物および／またはIn、Zn、Sn、GaおよびPからなる群から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とするスパッタリング用ターゲットを提供する。

【0007】 本発明のターゲットにおいては、Siが70～99.99重量%に対して、In、Zn、Sn、およびGaからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属のリン化合物および／またはIn、Zn、Sn、GaおよびPからなる群から選ばれる少なくとも一種を合計0.01～30重量%の割合で含むことが好ましく、特に0.01～10重量%とすることが、成膜した薄膜の屈折率が1.5以下と非常に低いという理由から望ましい。

【0008】 本発明のターゲットを用いて、Arと酸素の混合雰囲気中で $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$  Torr程度の真空中でスパッタリングすると均一な膜を製膜できる。

【0009】 本発明のターゲットは、高い導電性を持ち、しかもスパッタ中にターゲットの表面酸化によっても導電性の低下が非常に少ないため、直流スパッタリング法を用いて成膜でき、大面積にわたり均一な膜を高速で成膜できる。もちろん、本発明のターゲットは、高周波(Rf)スパッタリング装置等を用いて同様の膜を製膜できる。

【0010】 本発明のターゲットは、例えば次のような方法で作成できる。例えばSi-In-Pの場合、金属ケイ素とリン化インジウム(InP)の混合粉末を高温高圧プレスする、高圧プレスする、あるいは高圧プレスした後焼成することにより、本発明のターゲットが形成される。

【0011】 この場合、粉末の粒径は0.05～40  $\mu$ mが適当である。なお、前述のターゲットにFe、Al、Mg、Ca、Y、Mn、Hを総計で3重量%以下含んでもよく、Cは製膜中にCO<sub>2</sub>となって消えてしまうので、Cを20重量%以下含んでもよい。

【0012】 さらに、本発明のターゲットに不純物程度のCu、V、Co、Rh、Ir等を混入しても同様の効

果を示す。しかし、透明薄膜の低屈折率化という点からは、これらの混入物が少ないほうが望ましい。

#### 【0013】

【作用】本発明の非酸化物ターゲットにおいて、ターゲット中のIn、Zn、Sn、Gaなどは大部分ケイ素化合物はつくり、単独あるいはリン化合物で存在し、Siの粒界等に偏析することによってターゲットに導電性をもたせて直流スパッタリングを可能にしている。

【0014】さらにこれらの金属は、酸素雰囲気中でのスパッタによって表面に存在しているうちの一部分が酸化するが、これらの酸化物は導電性を持つことが知られており、表面酸化による導電性の低下を抑制するように働くと考えられる。

【0015】一方、Pは前述のIn、Zn、Sn、Gaとリン化合物を生成するほか、Siのなかに固溶してSiに電気導電性を付与しており、ターゲット全体の導電性をさらに高めている。これらの相乗効果によって本発明のスパッタターゲットは、直流スパッタに適した高導電性を有し、アーキングを起りにくくしていると考えられる。

#### 【0016】

##### 【実施例】

##### 実施例1

高純度(99.99%)のSi粉末と高純度(99.999%)のInP粉末をSi:In:P=99.2:0.4:0.4の組成比になるように混合し、ホットプレス法で1300℃、100kg/cm<sup>2</sup>の条件で焼成、成形したものをターゲットとして、マグネトロン直流スパッタ装置の陰極上にセットする。研磨などの方法で3mm厚のソーダライムガラス基板を十分に洗浄した後、真空チャンバー内に入れ、クライオポンプで1×10<sup>-6</sup>Torr以下まで排気する。

【0017】次にArとO<sub>2</sub>の混合ガス(Ar:O<sub>2</sub>=70:30)を真空チャンバーに導入し、その圧力が5.0×10<sup>-3</sup>Torrになるように調整する。この状態でターゲットに3W/cm<sup>2</sup>のパワーを印加し、10分間プレススパッタした後、スパッタを行い酸化膜を約1000Å成膜した。

##### 【0018】実施例2

ターゲットとしてSi:In:P=98:1:1の組成比になるように混合しホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

##### 【0019】実施例3

ターゲットとしてSi:Zn:P=98:1:1の組成比になるようにSiとZn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>とZnP<sub>2</sub>の粉末を混合しホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

##### 【0020】実施例4

ターゲットとしてSi:Sn:P=98:1:1の組成

比になるようにSiとSnPの粉末を混合しホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

##### 【0021】実施例5

ターゲットとしてSi:Ga:P=98:1:1の組成比になるようにSiとGaPの粉末を混合しホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

##### 【0022】比較例1～5

ターゲットとしてそれぞれZrメタル、Tiメタル、Taメタル、Snメタル、Si単結晶(N型、0.1Ω・cm)のターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

##### 【0023】比較例6

ターゲットとしてSi:In:P=60:30:10の組成比になるようにSiとInとInPの粉末を混合しホットプレスによって焼結成形したターゲットを用いた他は、実施例1と同様に成膜した。

【0024】表1に本発明の各種非酸化物ターゲットを用いてArとO<sub>2</sub>の混合雰囲気(O<sub>2</sub>30%)で反応性直流スパッタリングを行って成膜した膜の性質と成膜性を示す。表1には、参考のために他のターゲットを用いて反応性直流スパッタリングによって成膜した比較例をあわせて示す。各種ターゲットを用いて成膜した膜は、そのターゲット中のSiに対するIn等の構成物質の組成比が膜中でもほぼ保たれていた。

【0025】表1には、成膜時のアーキング(スパーク)の起こりやすさを耐アーキング特性として表示した。即ち、ターゲット投入電力を2.2W/cm<sup>2</sup>とし、Arに対する酸素の比を30%で成膜し、30分経過してもスパークがまったく起きなかった場合を◎、30分経過によって微少なスパークが観察された場合を○、30分以内に激しいスパークが生じた場合を△、5分以内に激しいスパークが生じ、成膜不能になった場合を×として表示した。

【0026】フロート法によるソーダライムガラス板を基板として膜厚1000Åを成膜して、評価用サンプルとした。膜厚は成膜時にマスクにより作った段差をタリステップ法で測定して求めた。

【0027】表1に示すように、本発明のターゲットを用いて成膜した酸化物膜の屈折率は、1.46～1.49と比較例1～4に示すようなターゲットを用いた酸化物膜に比べ非常に小さく、いずれも1.5以下であり、SiO<sub>2</sub>膜とほとんど同じ屈折率を有していた。

【0028】しかも本発明のターゲットを用いて成膜した場合、耐アーキング性はSiターゲットを用いた場合(比較例5)と比較すると格段に改善され、非常に成膜しやすかった。また比較例6に示したように、Siが70～99.99重量%に対して、In、Zn、Sn、およびGaからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属



のリン化合物および／またはIn、Zn、Sn、GaおよびPからなる群から選ばれる少なくとも一種の合計が0.01～30重量%という範囲からはずれた場合、アーキング特性は改善されることはあっても、膜の屈折率\*

\*が高くなってしまうことが判明した。

【0029】

【表1】

	ターゲット原料組成比	膜の屈折率	耐アーキング特性
実施例1	Si:In:P=99.2:0.4:0.4	1.46	○
実施例2	Si:In:P=98:1:1	1.48	◎
実施例3	Si:Zn:P=98:1:1	1.48	○
実施例4	Si:Sn:P=98:1:1	1.49	○
実施例5	Si:Ga:P=98:1:1	1.48	○
比較例1	Zr100%	2.1	◎
比較例2	Ti100%	2.3	◎
比較例3	Ta100%	2.2	△
比較例4	Sn100%	2.0	◎
比較例5	Si (N型 単結晶)	1.46	×
比較例6	Si:In:P=60:30:10	1.65	◎

【0030】

【発明の効果】本発明のターゲットを用いることにより、低屈折率の透明薄膜を得ることができる。また、本発明のターゲットは、酸素雰囲気中でのスパッタでも高導電率を有し、大面積にわたり高速で安定的に低屈折率の透明薄膜を提供できる。

【0031】さらに、従来はPをドーブしたSiターゲットに他のメタル元素を同時に均一に添加したターゲット

20 トの作製は非常に困難であったが、InP等のリン化合物をSi粉末と混合して焼結することなどによって、P以外のIn、Zn、Sn、Gaを任意にドーブした組成のターゲットを容易に得ることができる。

【0032】また、本発明の低屈折率透明膜と高屈折率の酸化物透明膜との組み合わせにより、薄膜の光学設計を容易にすることができる。